

PAT-NO: JP02000289335A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000289335 A
TITLE: OPTICAL RECORDING MATERIAL
PUBN-DATE: October 17, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOMINAGA, NOBUHIDE	N/A
OYA, KEIJI	N/A
TOMITA, ATSURO	N/A
YANO, TORU	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ASAHI DENKA KOGYO KK	N/A

APPL-NO: JP11099316

APPL-DATE: April 6, 1999

INT-CL (IPC): B41M005/26, G11B007/24

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the optical stability, preservability and solvent solubility and enhance the coloring sensitivity by arranging a coloring recording layer containing a chemical compound comprising an indolenine cyanine coloring matter represented by a specific formula and a substituting group donated to the former, on a substrate.

SOLUTION: A coloring layer is formed on a substrate and at the same time, a chemical compound represented by the formula (wherein, m is an integer of 0-2; n is an integer of 1-3; R₁ is a 1-4C alkylene group; R₂ is a 0-4 substituted phenyl group having a nitro group, cyano group, halogen atom, a 1-8C

alkyl group, alkoxy group, alkenyl group or alkenyloxy group as substituting groups, or the like; and An- is anion.) is added to the color developing layer to prepare an optical recording material. The preferably applicable anion represented by An- is a chlorine action, a bromine action or the like. The chemical compound represented by 1 as (n) in the formula shows a sensitivity of 620-690 nm wavelengths for writing and regeneration.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-289335
(P2000-289335A)

(43)公開日 平成12年10月17日(2000.10.17)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコト(参考)
B 41 M 5/26		B 41 M 5/26	Y 2 H 1 1 1
G 11 B 7/24	5 1 6	G 11 B 7/24	5 1 6 5 D 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平11-99316

(22)出願日 平成11年4月6日(1999.4.6)

(71)出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72)発明者 富永 信秀

埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化
工業株式会社内

(72)発明者 大矢 桂二

埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化
工業株式会社内

(74)代理人 100076532

弁理士 羽鳥 修

最終頁に続く

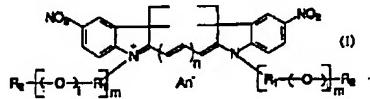
(54)【発明の名称】 光学記録材料

(57)【要約】

【課題】 光学記録媒体の記録層に使用される、光安定性、保存安定性及び溶媒への溶解性が良好であり、且つ、感度の高い光学記録材料を提供すること。

【解決手段】 本発明の光学記録材料は、下記〔化1〕の一般式(I)で表される化合物からなるものである。また、本発明の光学記録媒体は、基体上に、下記一般式(I)で表される化合物からなる薄膜を形成したものである。

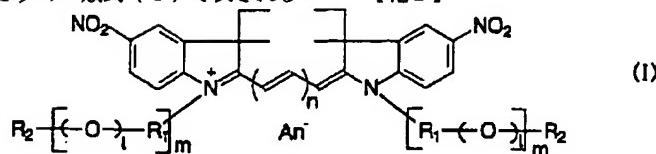
【化1】



(mは0~2。nは1~3。lは0又は1。R₁はx C1~4のアルキレン基。
R₂は0~4置換フェニル基、0~5置換シクロヘキシリル基、C1~4のアルキル基、アルケニル基、H。An⁻はアニオン。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記〔化1〕の一般式(Ⅰ)で表される*



* 化合物からなることを特徴とする光学記録材料。

【化1】

(式中、 m は0~2の整数を表し、 n は1~3の整数を表し、1は0又は1の整数を表し、 R_1 はそれぞれ独立に炭素数1~4のアルキレン基を表し、 R_2 は、それぞれ独立に置換基としてニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルケニル基、炭素数1~8のアルケニルオキシ基を有する0~4置換のフェニル基、置換基として同様の基を有する0~5置換のシクロヘキシリ基、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルケニル基又は水素原子を表し、 A_n^- はアニオンを表す。)

【請求項2】 基体上に、上記一般式(Ⅰ)で表される化合物からなる薄膜を形成したことを特徴とする光学記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、情報をレーザ等による熱的情報パターンとして付与することにより記録する光学記録媒体に使用される光学記録材料に関し、詳しくは、可視及び近赤外領域の波長を有し、且つ低エネルギーのレーザ等により高密度の光学記録及び再生が可能な光学記録媒体に使用される光学記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】一般に光学記録媒体は、媒体と書き込み又は読み出しヘッドが接触しないので記録媒体が摩耗劣化しないという特徴を有しており、特に、情報を熱的情報として付与する光学記録媒体は暗室による現像処理が不要である利点を有することからその開発が盛んに行なわれている。

【0003】このような光学記録媒体は記録光を熱として利用するものであり、例えば、基体上に設けた薄い記録層に、光学的に検出可能なピットを形成させることにより情報を高密度に記録させることができる。

【0004】記録媒体への情報の書き込みは、記録層の表面に収束したレーザを走査し、照射されたレーザエネルギーを吸収した記録層にピットを形成させることによって行われる。この記録媒体に記録された情報は、形成されたピットを読み出し光で検出することができる。

【0005】このような光学記録媒体の記録層としては、これまでアルミニウム蒸着膜等の金属薄膜、酸化アルル薄膜、ビスマス薄膜やカルコゲナイト系非晶質ガラス膜等の無機質が主に用いられていた。

【0006】これらの薄膜は塗工法によって形成するこ※50

※50 とが困難であり、スパッタリングや真空蒸着法により形成する必要があったが、その操作は煩雑であり、更に上記の無機質を用いた場合には、レーザ光に対する反射率が高い、熱伝導率が大きい、レーザ光の利用効率が低い等の欠点を有していた。

【0007】このため、無機物質に代えて、半導体レーザによってピットを形成することのできる、光学記録材料としての色素を主体とする有機化合物を記録層として用いる方法が提案されている。

【0008】これらの色素としては、例えば、インドレン系、チアゾール系、イミダゾール系、チオキサゾール系、キノリン系、セレナゾール系等のシアニン色素が知られている。これらの色素は、シアニン色素カチオンとハロゲンアニオン、過塩素酸アニオン等の各種アニオンとの塩であり、特に、インドレン系の色素は感度が高いので好ましく用いられている。

【0009】このような色素を用いた光記録媒体に、コンパクトディスク(CD)規格に対応した波長770~830nmの近赤外半導体レーザによって書き込み再生可能な光記録媒体(CD-R)が実用化されている。

【0010】また、最近770nmよりも短波長の620~690nmの赤色半導体レーザが開発され、ビームスポットをより小さくすることで記録密度を上げ、またデータ圧縮技術等を使って、動画が記録できるほどの大容量光記録媒体(デジタルバーサティリティーディスク、DVD)も開発されている。

【0011】本発明は、このDVD規格に合致した、追記又は記録が可能な光記録媒体(DVD-R)に最適なシアニン色素に関するものである。

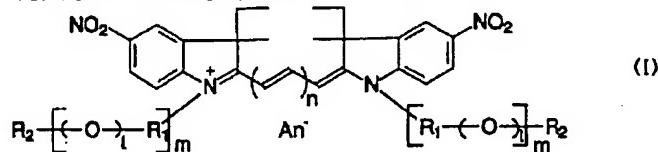
【0012】例えば、書き込みを635nmで行い、読み出しに650nmの波長を利用する光記録媒体に用いる色素では、635nmに書き込みのための感度を持

ち、且つ650 nmに高い反射率を持つもの、すなわち分子吸光係数の大きいものが望ましい。

【0013】これまで620～690 nmの赤色半導体レーザによる書き込みに対応した色素としては、例えば、特開昭59-55795号公報に、記録層にインドカルボシアニン色素を用いた光記録媒体が提案されている。

【0014】しかしながら、これらの色素では、前記DVD-R規格の吸収波長に対して正確に合致しているとはいせず、また反射率についても充分とはいえない。

【0015】したがって、本発明の目的は、光学記録媒体の記録層に使用される、光安定性、保存安定性及び溶*



(式中、 m は0～2の整数を表し、 n は1～3の整数を表し、1は0又は1の整数を表し、 R_1 はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキレン基を表し、 R_2 は、それぞれ独立に置換基としてニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルケニル基、炭素数1～8のアルケニルオキシ基を有する0～4置換のフェニル基、置換基として同様の基を有する0～5置換のシクロヘキシリル基、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルケニル基又は水素原子を表し、 A_n^- はアニオンを表す。)

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の光学記録材料について詳細に説明する。

【0020】本発明に係る上記一般式(I)で表される化合物は、光学記録媒体の記録層に使用される色素である。

【0021】上記一般式(I)において、式中、 R_1 で表される炭素数1～4のアルキレン基としては、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、1-メチルエチレン、2-メチルエチレン、ブチレン等が挙げられ、 R_2 中の置換基である炭素原子数1～8のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、第三アミル、ヘキシリル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシリル等が挙げられ、炭素原子数1～8のアルコキシ基としては、上記アルキル基から誘導される基が挙げられ、炭素原子数1～8のアルケニル基としては、例えば、ビニル、プロペニル、イソプロペニル、ブテニル、オクテニル等が挙げられ、炭素原子数1～8のアルケニルオキシ基としては、上記アルケニル基から誘導される基が挙げられ、 R_2

*2 中の置換基であるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられ、炭素数1～4のアルキル基で表される R_2 としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチルが挙げられ、炭素数1～4のアルケニル基としては、例えば、ビニル、プロペニル、イソプロペニル、ブテニル等が挙げられる。

【0022】 A_n^- で表されるアニオンとしては、例えば、塩素アニオン、臭素アニオン、ヨウ素アニオン、フッ素アニオン等のハロゲンアニオン；過塩素酸アニオン、チオシアン酸アニオン、六フッ化リソニアニオン、六フッ化アンチモンアニオン、四フッ化ホウ素アニオン等の無機系アニオン、又は、ベンゼンスルホン酸アニオントルエンスルホン酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン等の有機スルホン酸アニオン；オクチルリン酸アニオン、ドデシルリン酸アニオン、オクタデシルリン酸アニオン、フェニルリン酸アニオン、ノニルフェニルリン酸アニオン等の有機リン酸アニオン等の有機系アニオン、あるいは、例えば、クエンチャーアニオンとして、特開昭60-234892号公報に記載されたようなアニオンが挙げられる。該クエンチャーアニオン

*媒への溶解性が良好であり、且つ、感度の高い光学記録材料を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、検討を重ねた結果、インドレニン系のシアニン色素に特定の置換基を持たせた化合物が、上記目的を達成し得ることを見出した。

【0017】本発明は、上記知見に基づいてなされたもので、下記〔化2〕(前記〔化1〕と同じ)の一般式(I)で表される化合物からなることを特徴とする光学記録材料を提供するものである。

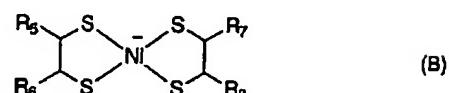
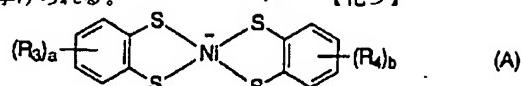
【0018】

【化2】

10

の代表例としては、下記〔化3〕の一般式(A)及び(B)で表されるアニオンが挙げられる。

*【0023】
【化3】



(式中、R₁及びR₄は各々独立にアルキル基又はハロゲン原子を表し、a及びbは各々0～3を表す。また、R₁、R₂、R₃及びR₄は各々独立にアルキル基、アルキルフェニル基、アルコキシフェニル基又はハロゲン化フェニル基を表す。)

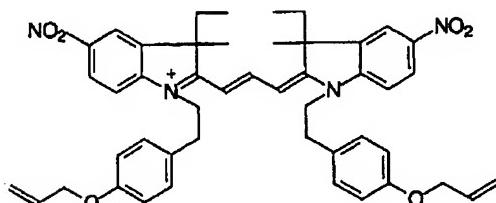
【0024】また、上記一般式(I)中のnは1～3の整数を示すが、特にnが1である化合物が、書き込み及び再生の620～690nmの波長に対して感度に優れるため好ましい。

【0025】上記一般式(I)で表される化合物の代表例としては、下記化合物No.1～13等が挙げられる。なお、以下の例示では、アニオンを省いたシアニン色素カチオンで示している。

【0026】

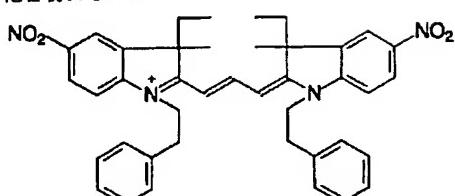
【化4】

化合物No.1



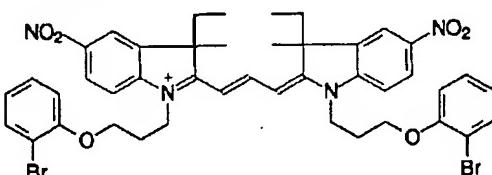
*【0028】

【化6】
化合物No.3



【0029】

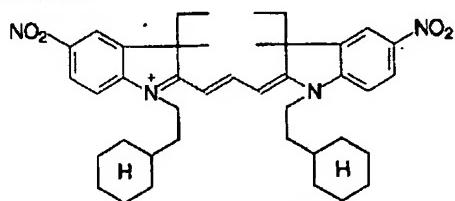
【化7】
化合物No.4



【0027】

【化5】

化合物No.2



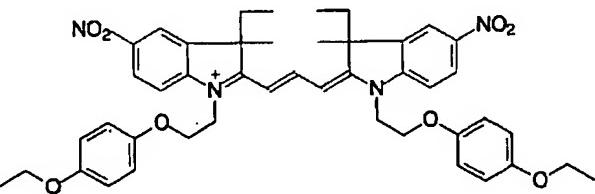
30

【0030】

【化8】

化合物No.5

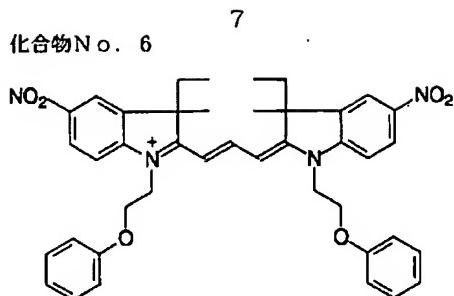
40
※



【0031】

★50★【化9】

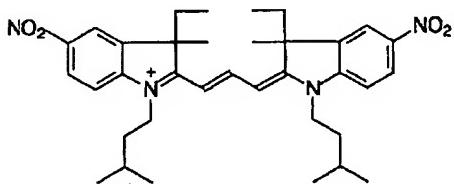
化合物No. 6



【0032】

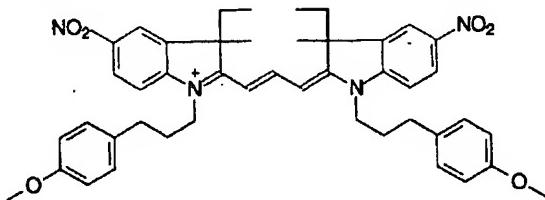
【化10】

化合物No. 7



【0033】

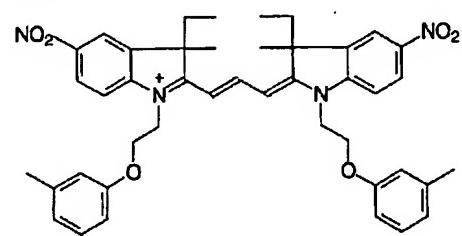
化合物No. 10



【0036】

【化14】

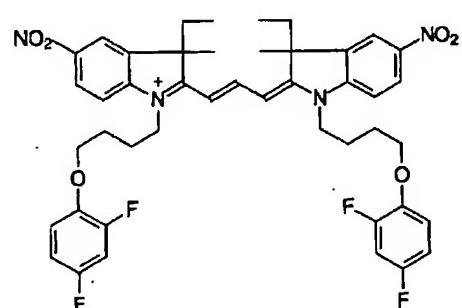
化合物No. 11



【0037】

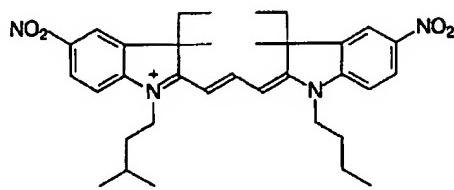
【化15】

化合物No. 12



* 【化11】

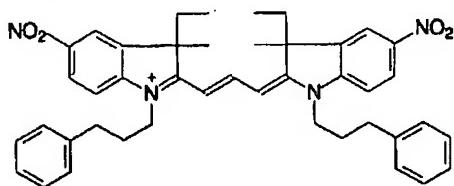
化合物No. 8



10 【0034】

【化12】

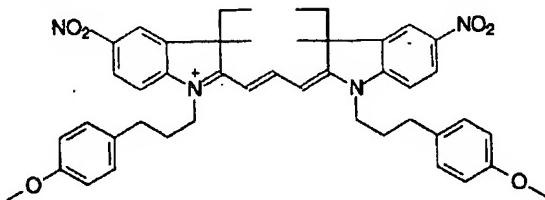
化合物No. 9



【0035】

* 【化13】

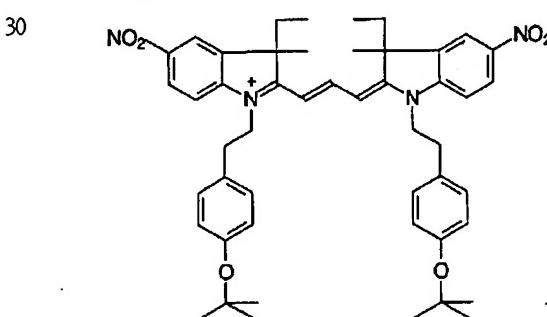
化合物No. 10



※ 【0038】

【化16】

化合物No. 13



40 【0039】上記一般式(I)で表される化合物からなる本発明の光学記録材料は、上記シアニン色素カチオンとアニオンとの塩であり、従来周知の方法に準じて製造することができる。

【0040】次に、上記一般式(I)で表される化合物の具体的な合成例を挙げる。

【0041】(合成例1) 化合物No. 6の六フッ化リソニウム塩合成

①温度計、冷却管、窒素導入管つき丸底500mlフラスコに、4-ニトロフェニルヒドラジン15.3g

※50 (0.10mol)、酢酸30.0g (0.50mol)

1) を仕込み、80°Cで3-メチル-2-ペントノン10.0 g (0.10 mol) を滴下し、100°Cまで昇温させた。発熱に注意しながら濃硫酸19.6 g (0.20 mol) をゆっくり滴下し、滴下終了後一時間還流させた。冷却後、28重量%アンモニア水24.3 g、10重量%水酸化ナトリウム水溶液16.0 gで中和後、トルエン100 ml、水100 mlを加え油水分離を行った。トルエン層を三回水洗した後、無水硫酸ナトリウムで脱水、濃縮し、シリカゲル、ヘキサン/酢酸エチル=1/1(重量)溶媒でカラム精製を行い2,3-ジメチル-3-エチル-5-インドレニン10.0 g(収率46%)を得た。

【0042】②200 ml フラスコに上記①で得た2,3-ジメチル-3-エチル-5-インドレニン10.0 g (0.039 mol)、4-クロロベンゼンスルホン酸フェノキシエチルエステル12.2 g (0.039 mol) を仕込み、135°Cで一時間反応させた後、酢酸エチル50 gを加えて晶析させ、汎取、洗净後、真空乾燥し淡茶色結晶5.7 g (28%)を得た。

【0043】③100 ml フラスコに②で得た中間体5.3 g、N,N-ジフェニルホルムアミド0.98 g (0.0050 mol)、ビリジン15.8 g (0.20 mol)、無水酢酸5.1 g (0.050 mol) を*

*仕込み、115~120°Cで2時間反応させた。ジメチルホルムアミド36.9 gと六フッ化リンカリウム3.7 gを加え、100°Cで一時間反応させた後、クロロホルム50 g、水50 gを加え油水分離を行った。クロロホルム相を二回水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮し、シリカゲル、酢酸エチル溶媒でカラム精製で粗精製し、粗精製物をジメチルホルムアミド/メタノール=10.6/42.4(重量)から再結晶させ、得られた結晶を洗净、乾燥し、目的の化合物である緑色結晶を10.57 g(収率14.0%)を得た。

【0044】得られた結晶の光学的特性として次の結果を得た。

・ λ_{max} (クロロホルム溶液、以下同じ) = 579.0 nm

・ ϵ (λ_{max} におけるモル吸光係数、以下同じ) = 2.10 × 10⁵

【0045】上記(合成例1)と同様に、化合物No.2~5の六フッ化リン塩を合成し、各化合物について λ_{max} 及び ϵ を測定した。それらの結果を下記〔表1〕に示す。

【0046】

〔表1〕

色 染	λ_{max}	ϵ
化合物No.2のPF ₆ ⁻ 塩	582 nm	2.14 × 10 ⁵
化合物No.3のPF ₆ ⁻ 塩	584 nm	2.08 × 10 ⁵
化合物No.4のPF ₆ ⁻ 塩	580 nm	2.18 × 10 ⁵
化合物No.5のPF ₆ ⁻ 塩	580 nm	2.11 × 10 ⁵

【0047】本発明の光学記録材料は、光学記録媒体の記録層として適用され、その形成にあたっては従来周知の方法を用いることができる。一般には、メタノール、エタノール等の低級アルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルジグリコール等のエーテルアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、ジアセトンアルコール等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸メトキシエチル等のエステル類、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル類、2,2,3,3-テトラフルオロプロパン等のフッ化アルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、メチレンジクロライド、ジクロロエタン、クロロホルム等の塩素化炭化水素類等の有機溶媒に溶解した溶液を基体上に塗布することによって容易に形成することができる。即ち、基体上に、上記一般式(I)で表される化合物からなる薄膜を記録層として形成した光学記録媒体を形成することができる。

【0048】上記記録層の厚さは、通常、0.001~10 μであり、好ましくは0.01~5 μの範囲が適当である。上記記録層の形成方法は特に制限を受けず、例※50

30※えばスピンドルコート法等の通常用いられる方法を用いることができる。

【0049】本発明の光学記録材料を、光学記録媒体の記録層に含有させる際の該記録層に対する使用量は、好ましくは50~100重量%である。

【0050】また、上記記録層は、本発明の光学記録材料のほかに、必要に応じて、ポリエチレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート等の樹脂類を含有してもよく、界面活性剤、帶電防止剤、滑剤、難燃剤、安定剤、分散剤、酸化防止剤、架橋剤等を含有してもよい。

【0051】更に、上記記録層は、一重項酸素等のクエンチャーとして芳香族ニトロソ化合物、遷移金属キレート化合物等を含有してもよい。これらの化合物としては、例えば、特開昭59-55795号公報に提案されているような公知の化合物が用いられる。該化合物は、記録層に対して好ましくは0~50重量%の範囲で使用される。

【0052】このような記録層を設層する上記基体の材質は、書き込み光及び読み出し光に対して実質的に透明なものであれば特に制限はなく、例えば、ポリメチルメ

11

タクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等の樹脂、ガラス等が用いられる。また、その形状は、用途に応じ、テープ、ドラム、ベルト、ディスク等の任意の形状のものが使用できる。

【0053】また、上記記録層上に、金、銀、アルミニウム、銅等を用いて蒸着法あるいはスパッタリング法により反射膜を形成することもできるし、アクリル樹脂、紫外線硬化性樹脂等による保護層を形成することもできる。

【0054】本発明の光学記録材料は、LD、CD、DVD、CD-R、DVD-R等の光ディスク用色素として使用することができ、特に書き込み再生に620~690nmの波長の光を用いるDVD-Rに好適である。

【0055】

【実施例】以下、実施例をもって本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例によって何ら制限を受けるものではない。

【0056】(実施例1)チタンキレート化合物(T-50:日本曹達社製)を塗布、加水分解して下地層(0.01μ)を設けた直径12cmのポリカーボネート*20

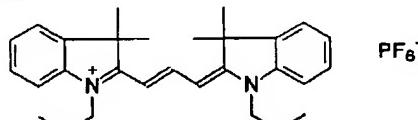
*トディスク基板上に、下記〔表2〕に示す色素及び芳香族ニトロソ化合物(DQ-24:旭電化工業(株)製)の1:0.1(重量比)のエチルセロソルブ溶液をスピンコーティング法にて塗布して、厚さ100nmの記録層を形成し、更に、記録層上に100nmの金の反射膜を蒸着法により形成した。このようにして作成された各媒体を、3.6m/sで回転させながら半導体レーザ(635nm、集光部出力7mW、周波数2kHz)を用いて基盤裏面側から書き込みを行い、次いで、半導体レーザ(650nm、集光部出力0.1mW)を読み出し光とし、基盤を通しての反射光を検出してスペクトラムアナライザにて、バンド巾30kHzでC/N比を測定した。また、0.1mWのレーザを読み出し光とし、1μ秒巾、3kHzのパルスとして、静止状態で5分間照射した後及び40°C、相対湿度88%の条件下に250時間保存した後の、基盤裏面側からの反射率の変化(%)を測定した。それらの結果を下記〔表2〕に示す。

【0057】

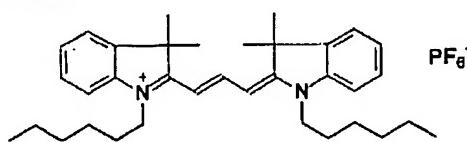
【表2】

No.	色 素	C/N比 (dB)	反射率の変化(%)	
			照射後	保存後
実施例				
1-1	化合物No.1のPF ₆ ⁻ 塩	5.6	-3	-6
1-2	化合物No.2のPF ₆ ⁻ 塩	5.5	-3	-6
1-3	化合物No.3のPF ₆ ⁻ 塩	5.3	-4	-7
1-4	化合物No.4のPF ₆ ⁻ 塩	5.3	-3	-7
1-5	化合物No.5のPF ₆ ⁻ 塩	5.4	-3	-6
1-6	化合物No.6のPF ₆ ⁻ 塩	5.6	-3	-6
比較例				
1-1	比較化合物X	5.0	-7	-14
1-2	比較化合物Y	4.9	-6	-14

比較化合物X



比較化合物Y



【0058】(実施例2)下記〔表3〕に示す色素を用いて実施例1と同様に各媒体を作成し、分光エリプソメータ(M-150、日本分光(株)製)を用いて屈折率(n)と消衰係数(k)を測定した。それらの結果を下※

※記〔表3〕に示す。

【0059】

【表3】

13

14

No.	色素	屈折率(n)	消衰係数(k)
実施例			
2-1	化合物No 1 の P F ₆ 塩	2.454	0.036
2-2	化合物No 2 の C I O ₄ 塩	2.445	0.038
2-3	化合物No 3 の P F ₆ 塩	2.439	0.037
2-4	化合物No 4 の C I O ₄ 塩	2.444	0.033
2-5	化合物No 5 の C I O ₄ 塩	2.460	0.034
2-6	化合物No 6 の P F ₆ 塩	2.468	0.033
比較例			
2-1	比較化合物X	2.140	0.092
2-2	比較化合物Y	2.122	0.083

【0060】(実施例3)下記〔表4〕に示す色素を用いて実施例1と同様に各媒体を作成し、キセノン耐候性試験機(テーブルサン、スガ試験機(株)社製)を用いて、50000ルクスの光を照射し、λ_{max}における吸光度半減期(λ_{max}における吸光度の値が、媒体作成時*

*の50%まで低下するのに要する時間)を測定した。それらの結果を下記〔表4〕に示す。

【0061】

〔表4〕

	色素	吸光度半減期
実施例		
3-1	化合物No 1 の P F ₆ 塩	23時間
3-2	化合物No 2 の P F ₆ 塩	20時間
3-3	化合物No 3 の P F ₆ 塩	22時間
3-4	化合物No 4 の P F ₆ 塩	24時間
3-5	化合物No 6 の P F ₆ 塩	23時間
比較例		
3-1	比較化合物X	7時間
3-2	比較化合物Y	7時間

【0062】上記実施例から明らかなように、前記一般式(I)で表される化合物からなる本発明の光学記録材料を用いた場合は、従来のシアニン色素を用いた場合と比較して、書き込み感度に優れ、照射後及び保存後の反射率の低下が著しく小さく、またnとkのバランスが優

※れることから、極めて信頼性の高い記録が可能となる。

【0063】

【発明の効果】本発明の光学記録材料は、光安定性、保存安定性及び溶媒への溶解性が良好であり、且つ感度の高いものである。

フロントページの続き

(72)発明者 富田 敦郎
埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化
工業株式会社内

(72)発明者 矢野 亨
埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化
工業株式会社内
F ターム(参考) 2H111 EA03 EA12 EA22 EA33 EA39
EA40 FB43
5D029 JA04 JC17

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to visible and the optical record ingredient which has the wavelength of a near infrared region and is used for the optical record medium in which optical record and playback of high density are possible by the laser of low energy etc. in detail about the optical record ingredient used for the optical record medium recorded by giving information as a thermal information pattern by laser etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, since it has an advantage with the development unnecessary since a medium, writing, or a read-out head does not contact according [especially the optical record medium with which the record medium has the description of not carrying out wear degradation, and information is given as thermal information] to a dark room, as for the optical record medium, the development is performed briskly.

[0003] Such an optical record medium can use record light as heat, and can make high density record information on the thin recording layer prepared on the base by making a detectable pit form optically.

[0004] The writing of the information on a record medium is performed by making a pit form in the recording layer which scanned the laser converged on the surface of the recording layer, and absorbed the irradiated laser energy. The information recorded on this record medium can read the formed pit, and can detect it with light.

[0005] As a recording layer of such an optical record medium, minerals, such as metal thin films, such as vacuum-plating-of-aluminium film, a tellurium oxide thin film, a bismuth thin film, and chalcogenide type amorphous glass membrane, were mainly used until now.

[0006] Although these thin films are difficult and forming by the coating method needed to form them with sputtering or a vacuum deposition method, it had a fault, like the use effectiveness of a laser beam in which the actuation is complicated, and thermal conductivity with the high reflection factor to a laser beam is large when the further above-mentioned minerals are used is low.

[0007] For this reason, it replaces with mineral matter and the approach of forming a pit by semiconductor laser using the organic compound which makes a subject the coloring matter as an optical record ingredient as a recording layer is proposed.

[0008] As these coloring matter, cyanine dye, such as an India renin system, a thiazole system, an imidazole system, a thio KISAZORU system, a quinoline system, and a selenazole system, is known, for example. These coloring matter is the salts of a cyanine dye cation and various anions, such as a halogen anion and a perchloric acid anion, and since sensibility is high, especially the coloring matter of an India renin system is used preferably.

[0009] It writes in the optical recording medium using such coloring matter by near-infrared semiconductor laser with a wavelength [corresponding to compact disk (CD) specification] of 770-830nm, and the refreshable optical recording medium (CD-R) is put in practical use.

[0010] Moreover, the mass optical recording medium (a digital versatility disk, DVD) to the extent that

the 620-690nm red semiconductor laser of short wavelength is developed rather than 770nm, and recording density is raised by making the beam spot smaller recently and an animation can be recorded using a data compression technique etc. is also developed.

[0011] This invention relates to the optimal cyanine dye for the optical recording medium (DVD-R) in which the postscript or record corresponding to this DVD specification is possible.

[0012] For example, the thing has a large molar extinction coefficient and which writes in by 635nm, and has [635nm] the sensibility for writing with the coloring matter used for the optical recording medium which uses the wavelength of 650nm for read-out, and has a high reflection factor in 650nm, i.e., what, is desirable.

[0013] As coloring matter corresponding to the writing by 620-690nm red semiconductor laser, the optical recording medium which used India carbocyanine coloring matter for the recording layer at JP,59-55795,A is proposed until now, for example.

[0014] However, with these coloring matter, it could not say that it had agreed correctly to the absorption wavelength of said DVD-R specification, and it was not able to be said about a reflection factor that it was enough, either.

[0015] Therefore, the purpose of this invention has the light stability and preservation stability which are used for the recording layer of an optical record medium, and the solubility to a solvent in offering an optical record ingredient with high sensibility good.

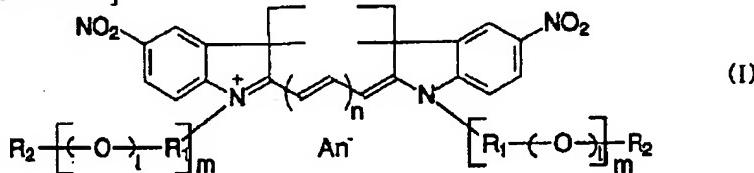
[0016]

[Means for Solving the Problem] As a result of this invention person's etc. repeating examination, the compound which gave the specific substituent to the cyanine dye of an India renin system carried out the knowledge of the ability to attain the above-mentioned purpose.

[0017] The optical record ingredient characterized by having made this invention based on the above-mentioned knowledge, and consisting of a compound expressed with the general formula (I) of following [-ized 2] (it is the same as the above [-izing 1]) is offered.

[0018]

[Formula 2]



(式中、mは0～2の整数を表し、nは1～3の整数を表し、1は0又は1の整数を表し、R₁はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキレン基を表し、R₂は、それぞれ独立に置換基としてニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルケニル基、炭素数1～8のアルケニルオキシ基を有する0～4置換のフェニル基、置換基として同様の基を有する0～5置換のシクロヘキシル基、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルケニル基又は水素原子を表し、Aⁿ⁻はアニオンを表す。)

[0019]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the optical record ingredient of this invention is explained to a detail.

[0020] The compound expressed with the above-mentioned general formula (I) concerning this invention is coloring matter used for the recording layer of an optical record medium.

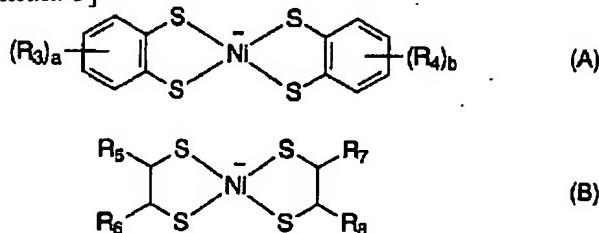
[0021] It sets to the above-mentioned general formula (I), and is the inside of a formula, and R1. As an alkylene group of carbon numbers 1-4 expressed For example, methylene, ethylene, a propylene, 1-

methyl ethylene, 2-methyl ethylene, a butylene, etc. are mentioned, and it is R2. As an alkyl group of the carbon atomic numbers 1-8 which are inner substituents For example, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, the second butyl, Tertiary butyl, isobutyl, amyl, the third amyl, hexyl, heptyl, Octyl, iso octyl, the third octyl, 2-ethylhexyl, etc. are mentioned. As an alkoxy group of the carbon atomic numbers 1-8 The radical guided from the above-mentioned alkyl group is mentioned. As an alkenyl radical of the carbon atomic numbers 1-8 Vinyl, propenyl, isopropenyl, butenyl, OKUTENIRU, etc. are mentioned. For example, as an alkenyloxy radical of the carbon atomic numbers 1-8 The radical guided from the above-mentioned alkenyl radical is mentioned, and it is R2. As a halogen atom which is an inner substituent R2 which a fluorine, chlorine, a bromine, iodine, etc. are mentioned and is expressed with the alkyl group of carbon numbers 1-4 If it carries out Methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, the second butyl, tertiary butyl, and isobutyl are mentioned, and vinyl, propenyl, isopropenyl, butenyl; etc. are mentioned as an alkenyl radical of carbon numbers 1-4, for example.

[0022] An - As an anion expressed, for example A chlorine anion, a bromine anion, Halogen anions, such as an iodine anion and a fluorine anion; A perchloric acid anion, Inorganic system anions, such as a thiocyanic acid anion, a 6 phosphorus-fluoride anion, an antimony hexafluoride anion, and a 4 boron-fluoride anion, Or organic sulfonic-acid anions, such as a benzenesulfonic acid anion toluenesulfonic acid anion and a trifluoro methansulfonic acid anion; An octyl phosphoric-acid anion, Organic system anions, such as organic phosphorus acid anions, such as a dodecyl phosphoric-acid anion, an octadecyl phosphoric-acid anion, a phenyl phosphoric-acid anion, and a nonylphenyl phosphoric-acid anion, Or for example, an anion which was indicated by JP,60-234892,A is mentioned as a quencher anion. As an example of representation of this quencher anion, the anion expressed with the general formula (A) of following [-ized 3] and (B) is mentioned.

[0023]

[Formula 3]



(式中、R₁ 及び R₄ は各々独立にアルキル基又はハロゲン原子を表し、
a 及び b は各々 0 ~ 3 を表す。また、R₁、R₂、R₃ 及び R₄ は各々
独立にアルキル基、アルキルフェニル基、アルコキシフェニル基又はハ
ロゲン化フェニル基を表す。)

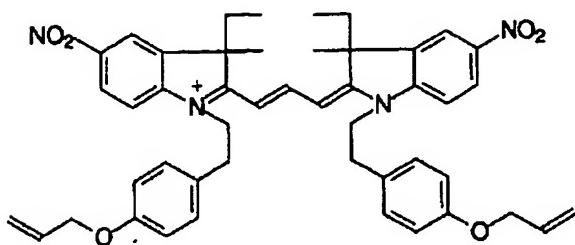
[0024] Moreover, although n in the above-mentioned general formula (I) shows the integer of 1-3, since the compound especially whose n is 1 is excellent in sensibility to the wavelength of 620-690nm of writing and playback, it is desirable.

[0025] As an example of representation of a compound expressed with the above-mentioned general formula (I), following compound No.1 - 13 grade is mentioned. In addition, the cyanine dye cation which excluded the anion shows by the following instantiation.

[0026]

[Formula 4]

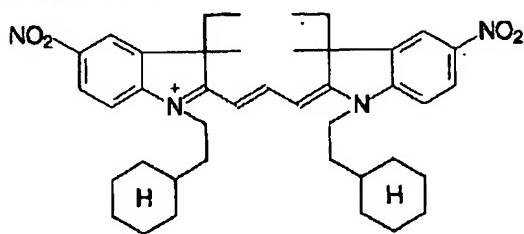
化合物 N o. 1



[0027]

[Formula 5]

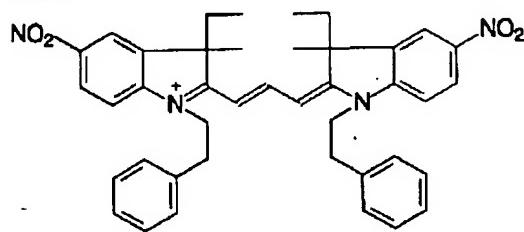
化合物 N o. 2



[0028]

[Formula 6]

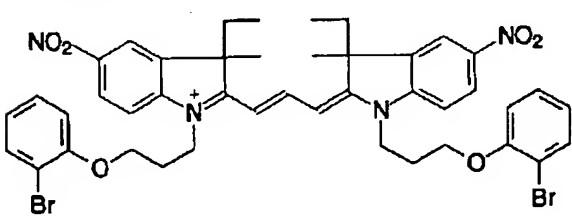
化合物 N o. 3



[0029]

[Formula 7]

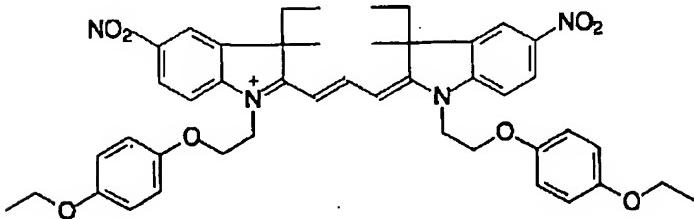
化合物 N o. 4



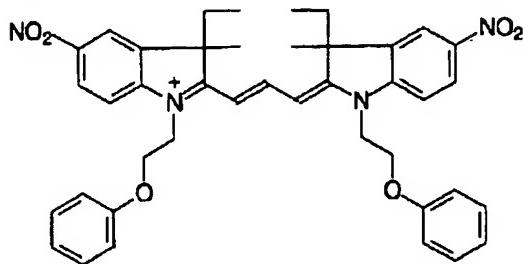
[0030]

[Formula 8]

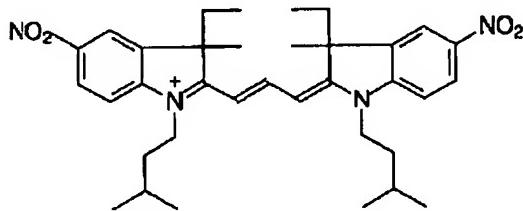
化合物 N o. 5



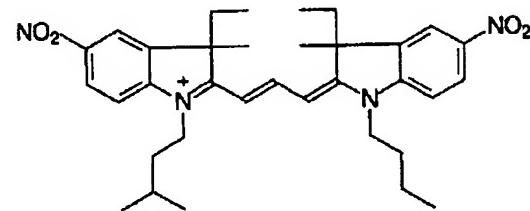
[0031]

[Formula 9]
化合物No. 6

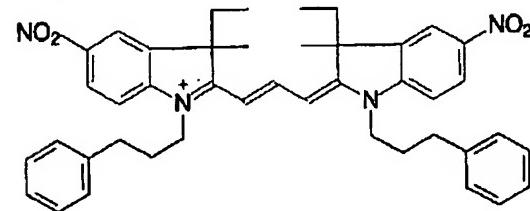
[0032]

[Formula 10]
化合物No. 7

[0033]

[Formula 11]
化合物No. 8

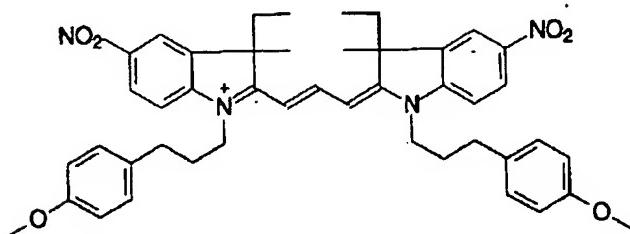
[0034]

[Formula 12]
化合物No. 9

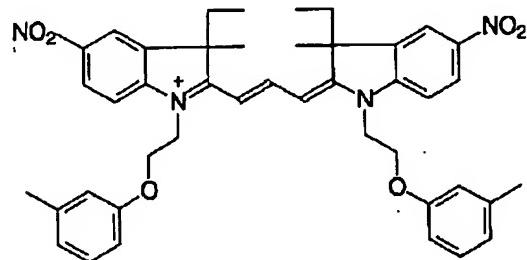
[0035]

[Formula 13]

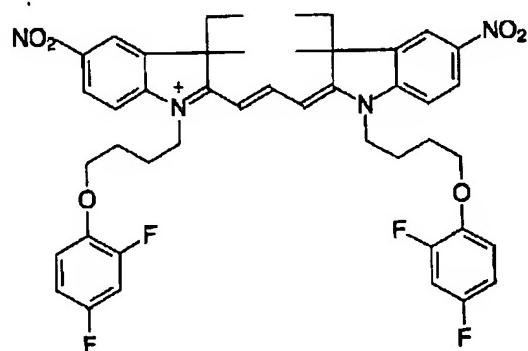
化合物No. 10



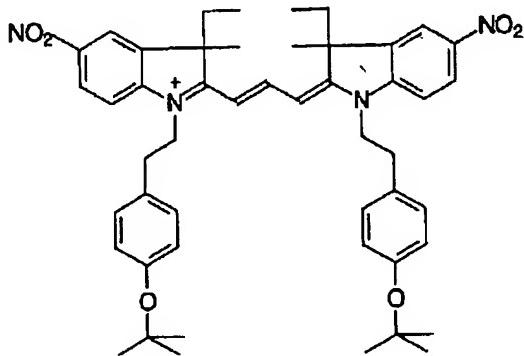
[0036]

[Formula 14]
化合物No. 11

[0037]

[Formula 15]
化合物No. 12

[0038]

[Formula 16]
化合物No. 13

[0039] The optical record ingredient of this invention which consists of a compound expressed with the above-mentioned general formula (I) is the salt of the above-mentioned cyanine dye cation and an anion,

and can be conventionally manufactured according to the well-known approach.

[0040] Next, the concrete synthetic example of a compound expressed with the above-mentioned general formula (I) is given.

[0041] (Synthetic example 1) 4-nitrophenyl hydrazine 15.3g (0.10 mols) and 30.0g (0.50 mols) of acetic acids are prepared, at 80 degrees C, 3-methyl-2-pentanone 10.0g (0.10 mols) was dropped at 500ml flask of compound No. circular [with the 6 phosphorus-fluoride salt composition ** thermometer of 6, a cooling pipe, and nitrogen installation tubing], and the temperature up was carried out to it to 100 degrees C. Being cautious of generation of heat, 19.6g (0.20 mols) of concentrated sulfuric acid was dropped slowly, and it was made to flow back after dropping termination for 1 hour. After cooling, after [neutralization] and toluene 100ml and 100ml of water were added 28% of the weight by 24.3g of aqueous ammonia, and 16.0g of 10-% of the weight sodium-hydroxide water solutions, and oily water separation was performed. After rinsing a toluene layer 3 times, it dehydrates and condenses with anhydrous sodium sulfate, and silica gel and a hexane / ethyl-acetate =1 / 1 (weight) solvent perform column purification, and it is 2 and 3. - Dimethyl-3-ethyl-5-India renin 10.0g (46% of yield) was obtained.

[0042] ** After teaching 2 obtained by above-mentioned **, and 3-dimethyl-3-ethyl-5-India renin 10.0g (0.039 mols), and 4-chlorobenzene sulfonic-acid phenoxy ethyl ester 12.2g (0.039 mols) to 200ml flask and making it react to it at 135 degrees C for 1 hour, crystallization of the 50g of the ethyl acetate was added and carried out, after separation and washing, the vacuum drying was carried out and 5.7g (28%) of light brown crystals was obtained.

[0043] ** 5.3g [of intermediate products obtained by **], N, and N-diphenyl formamide 0.98g (0.0050 mols), pyridine 15.8g (0.20 mols), and 5.1g (0.050 mols) of acetic anhydrides were taught to 100ml flask, and it was made to react to it at 115-120 degrees C for 2 hours. After adding dimethylformamide 36.9g and 6 phosphorus-fluoride potassium 3.7g and making it react at 100 degrees C for 1 hour, chloroform 50g and 50g of water were added, and oily water separation was performed. After desiccation, condense, ***** by column purification with silica gel and an ethyl-acetate solvent, and ***** was made to ***** from dimethylformamide / methanol =10.6 / 42.4 (weight), and the obtained crystal was washed, it dried [two-times rinsing of the chloroform phase was carried out, and] with anhydrous sodium sulfate, and 0.57g (14.0% of yield) of green crystals which are the target compound was obtained.

[0044] The following result was obtained as an optical property of the obtained crystal.

- lambdamax =(it is the same chloroform solution and the following) 579.0 nm-epsilon (it is the same the molar extinction coefficient in lambdamax, and the following) = 2.10x105 [0045] Like the above (synthetic example 1), the 6 phosphorus-fluoride salt of compound No.2-5 is compounded, and it is lambdamax about each compound. And epsilon was measured. Those results are shown in following [table 1].

[0046]

[Table 1]

色素	λ_{max}	ϵ
化合物No 2 の PF_6^- -塩	582 nm	2.14×10^5
化合物No 3 の PF_6^- -塩	584 nm	2.08×10^5
化合物No 4 の PF_6^- -塩	580 nm	2.18×10^5
化合物No 5 の PF_6^- -塩	580 nm	2.11×10^5

[0047] The optical record ingredient of this invention is applied as a recording layer of an optical record medium, and the well-known approach can be conventionally used for it in the formation. Generally Lower alcohol, such as a methanol and ethanol, methyl cellosolve, Ether alcohol, such as ethylcellosolve, butyl cellosolve, and butyl diethylene glycol An acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, a cyclohexanone, Ester, such as ketones, such as diacetone alcohol, ethyl acetate, butyl acetate, and acetic-acid methoxy ethyl Fluoride alcohols, such as acrylic ester, such as an ethyl acrylate and butyl acrylate, 2, 2 and 3, and 3-tetrafluoro propanol, It can form easily by applying on a base the

solution which dissolved in organic solvents, such as chlorinated hydrocarbon, such as hydrocarbons, such as benzene, toluene, and a xylene, methylene dichloride, a dichloroethane, and chloroform. That is, the optical record medium which formed on the base the thin film which consists of a compound expressed with the above-mentioned general formula (I) as a recording layer can be formed.

[0048] The above-mentioned record layer thickness is 0.001-10micro, and the range of 0.01-5micro is usually preferably suitable for it. Especially the formation approach of the above-mentioned recording layer cannot receive a limit, for example, can use approaches usually used, such as a spin coat method.

[0049] The amount used to this recording layer at the time of making the recording layer of an optical record medium contain the optical record ingredient of this invention is 50 - 100 % of the weight preferably.

[0050] Moreover, if needed, the above-mentioned recording layer may contain the resin other than the optical record ingredient of this invention, such as polyethylene, polyester, polystyrene, and a polycarbonate, and may contain a surfactant, an antistatic agent, lubricant, a flame retarder, a stabilizer, a dispersant, an antioxidant, a cross linking agent, etc.

[0051] Furthermore, the above-mentioned recording layer may contain an aromatic series nitroso compound, a transition-metals chelate compound, etc. as quenchers, such as singlet oxygen. As these compounds, a well-known compound which is proposed by JP,59-55795,A is used, for example. This compound is preferably used in 0 - 50% of the weight of the range to a recording layer.

[0052] If the quality of the material of the above-mentioned base which **** such a recording layer is substantially transparent to a write-in light and read-out light, there will be especially no limit, for example, resin, such as polymethylmethacrylate, polyethylene terephthalate, and a polycarbonate, glass, etc. will be used. Moreover, according to an application, the thing of the configuration of arbitration, such as a tape, a drum, a belt, and a disk, can be used for the configuration.

[0053] Moreover, on the above-mentioned recording layer, gold, silver, aluminum, copper, etc. can be used, the reflective film can also be formed by vacuum deposition or the sputtering method, and the protective layer by acrylic resin, ultraviolet-rays hardenability resin, etc. can also be formed.

[0054] The optical record ingredient of this invention is suitable for DVD-R which can use it as coloring matter for optical disks, such as LD, CD, DVD, CD-R, and DVD-R, and uses light with a wavelength of 620-690nm especially for write-in playback.

[0055]

[Example] Hereafter, this invention is further explained to a detail with an example. However, this invention does not receive a limit at all according to the following examples.

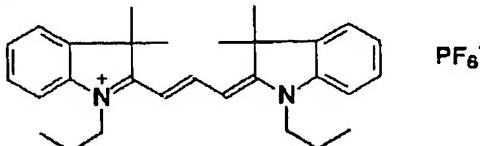
[0056] Titanium chelate compound (T-50: Nippon Soda Co., Ltd. make) is applied. (Example 1) On a polycarbonate disk substrate with a diameter of 12cm which hydrolyzed and prepared the substrate layer (0.01micro) The ethylcellosolve solution of 1:0.1 (weight ratio) of the coloring matter shown in following [table 2] and an aromatic series nitroso compound (DQ-24: Asahi Denka Kogyo K.K. make) is applied with a spin coating method. The recording layer with a thickness of 100nm was formed and the reflective film of 100nm gold was further formed with vacuum deposition on the recording layer. Thus, writing was performed from the base rear-face side using semiconductor laser (635nm, the condensing section output of 7mW, frequency of 2kHz), rotating each created medium by 3.6 m/s, and subsequently, semiconductor laser (650nm, condensing section output of 0.1mW) was read, it considered as light, the reflected light which lets a base pass was detected, and the C/N ratio was measured by band width of 30kHz in the spectrum analyzer. Moreover, 0.1mW laser was read, it considered as light, and change (%) of the reflection factor from a base rear-face side after irradiating for 5 minutes by the quiescent state as width and a 3kHz pulse for 1 microsecond, and after saving under 40 degrees C and the condition of 88% of relative humidity for 2500 hours was measured. Those results are shown in following [table 2].

[0057]

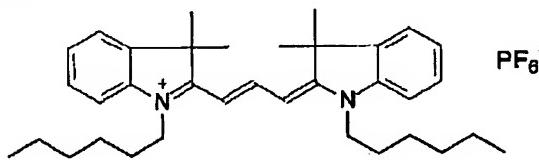
[Table 2]

No.	色 素	C/N比 (d B)	反射率の変化 (%)	
			照射後	保存後
実施例				
1-1	化合物Na1のPF ₆ 塩	5.6	-3	-6
1-2	化合物Na2のPF ₆ 塩	5.5	-3	-6
1-3	化合物Na3のPF ₆ 塩	5.3	-4	-7
1-4	化合物Na4のPF ₆ 塩	5.3	-3	-7
1-5	化合物Na5のPF ₆ 塩	5.4	-3	-6
1-6	化合物Na6のPF ₆ 塩	5.6	-3	-6
比較例				
1-1	比較化合物X	5.0	-7	-14
1-2	比較化合物Y	4.9	-6	-14

比較化合物X



比較化合物Y



[0058] (Example 2) the following -- the coloring matter shown in [Table 3] -- using -- an example 1 -- the same -- each medium -- creating -- a spectrum -- the refractive index (n) and the extinction coefficient (k) were measured using the ellipsometer (M-150, Jasco Corp. make). Those results are shown in following [table 3].

[0059]

[Table 3]

No.	色 素	屈折率 (n)	消衰係数 (k)
実施例			
2-1	化合物Na1のPF ₆ 塩	2.454	0.036
2-2	化合物Na2のClO ₄ 塩	2.445	0.038
2-3	化合物Na3のPF ₆ 塩	2.439	0.037
2-4	化合物Na4のClO ₄ 塩	2.444	0.033
2-5	化合物Na5のClO ₄ 塩	2.460	0.034
2-6	化合物Na6のPF ₆ 塩	2.468	0.033
比較例			
2-1	比較化合物X	2.140	0.092
2-2	比較化合物Y	2.122	0.083

[0060] (Example 3) Each medium is created like an example 1 using the coloring matter shown in following [table 4], 50000 luxs light is irradiated using a xenon weather meter (TEBURUSAN, Suga Test Instruments [Co., Ltd.] Co., Ltd. make), and it is lambdamax. The absorbance half-life (time amount which the value of the absorbance in lambdamax takes to fall to 50% of medium creation time) which can be set was measured. Those results are shown in following [table 4].

[0061]

[Table 4]

	色素	吸光度半減期
実施例		
3-1	化合物No 1 の PF_6^- 塩	23時間
3-2	化合物No 2 の PF_6^- 塩	20時間
3-3	化合物No 3 の PF_6^- 塩	22時間
3-4	化合物No 4 の PF_6^- 塩	24時間
3-5	化合物No 6 の PF_6^- 塩	23時間
比較例		
3-1	比較化合物X	7時間
3-2	比較化合物Y	7時間

[0062] When the optical record ingredient of this invention which consists of a compound expressed with said general formula (I) is used so that clearly from the above-mentioned example, as compared with the case where conventional cyanine dye is used, it excels in write-in sensibility, decline in the reflection factor after an exposure and preservation is remarkably small, and since the balance of n and k is excellent, very reliable record is attained.

[0063]

[Effect of the Invention] The sensibility of light stability, preservation stability, and the solubility to a solvent is [the optical record ingredient of this invention] high good.

[Translation done.]